云 南 植 物 研 究 2001，23（1）：121～125
Acta Botanica Yunnanica

长缘厚朴中的新苯醌及新木脂素类化合物*

邓世明[1]，程永现[1]，周 俊[1**]，谭宁华[1]，丁中涛[2]
（2 中国科学院昆明植物研究所植物化学开放实验室，云南 昆明 650204；2 云南大学化学系，云南 昆明 650091）

摘要：从长缘厚朴（*Magnolia rostrata* W. W. Smith）树皮中分离得到1个新化合物——联烯丙基苯对苯醌类物质，命名为木兰醌 magnoquinone（1），以及7个已知新木脂素类化合物，厚朴酚 magnolol（2），和厚朴酚 honokiol（3），4－o－methylhonokiol（4），3－o－methylmagnolol（5），magnoldehyde B（6），magnolignan A（7）和 magnolignan C（8）。研究表明，长缘厚朴可作为中药厚朴（Magnolia officinalis）的代用品。

关键词：长缘厚朴；木兰科；木兰醌；新木脂素类化合物
中图分类号：Q 946　　**文献标识码**：A　　**文章编号**：0253－2700(2001)01－0121－05

Magnoquinone and Neolignans from *Magnolia rostrata*

DENG Shi－Ming，CHENG Yong－Xian，ZHOU Jun**，TAN Ning－Hua，1DING Zhong－Tao
（1 *Laboratory of Phytochemistry*，*Kunming Institute of Botany*，*Chinese Academy of Sciences*，Kunming 650204，China；
2 *Department of Chemistry*，*Yunnan University*，Kunming 650091，China）

Abstract: A new compound, named magnoquinone (1), was isolated from the bark of *Magnolia rostrata*, together with seven known neolignans, magnolol (2), honokiol (3), 4－o－methylhonokiol (4), 3－o－methylmagnolol (5), magnaldehyde B (6), magnolignan A (7) and magnolignan C (8). Their structures were elucidated on the basis of spectral data. This research offered chemical components supports that *Magnolia rostrata* can can be as a substitute for *M. officinalis*, a traditional Chinaese medicine.

Key words: *Magnolia rostrata*; Magnoliacea; Magnoquinone; Neolignan

长缘厚朴（*Magnolia rostrata* W. W. Smith）又称贡山厚朴、云朴、大叶厚朴，系木兰科木兰属植物，生于海拔2 300 m的阔叶林中，分布于西藏、云南西北贡山一带（余传隆等，1993）。其皮做为名贵中药材厚朴（*Magnolia officinalis*）的替代品已使用多年，且已有云南地方标准。长缘厚朴的化学成分研究除文献报道的厚朴酚、和厚朴酚、β－桉叶醇及少量木兰箭毒碱外，其它成分均未见报道（陈德昌等，1982；阎文玫，1979）。本研究从长缘厚朴干树皮的乙酸乙酯部分得到1个新的联烯丙基苯对苯醌型化合物木兰醌 magnoquinone（1）和7个已知新木脂素类化合物2～8。7个已知化合物与 Yahara 等（1991）报道的厚朴化学成分基本一致，其中厚朴酚与和厚朴酚是一对同分异构体，二者高含量是长缘厚朴做为厚朴代用品的主要依据，其它成分亦为长缘厚朴作为厚朴的代用品提供了有力的

* 基金项目：国家自然科学基金资助重点项目（39730060）
** 通讯联系人（Corresponding author）
收稿日期：2000－01－10，2000－03－13 接受发表

化学成分支持。这些化合物的生物活性筛选正在进行中。

化合物 1 红色粉末，mp 73 ~76 ℃。IR ν_{max}^{KBr} cm^{-1}：3253，2926，1650，11600，1577，1271，1095，898，842。UV λ_{max}^{EtOH} nm (logε)：248 (4.18)，296 (3.40)，450 (3.35)．EI－MS (m/z)：240 [M]$^+$ (100)，199 (88)，171 (30)，158 (39)，128 (18)，115 (24)，结合^{13}C NMR和DEPT谱数据可确定其分子式为$C_{15}H_{12}O_3$。^{13}C NMR δ_C：158.0 (s)，138.0 (d)，131.0 (d)，129.7 (d)，127.5 (s)，124.9 (s)，115.7 (t)，115.6 (d)，34.7 (t)，其中138.0 (d)，115.7 (t) 及 34.7 (t) 是烯丙基苯结构中烯丙基片段的特征碳信号，并表明其羟基处于邻位，^{13}C NMR值与magnatriol B (1a) 的烯丙基苯部分比较，与Yahara等 (1991) 报道数据一致；δ_C：188.5 (s)，188.0 (s)，146.2 (s)，137.5 (d)，136.8 (d) 及 132.0 (d) 表明分子中存在一个单取代对苯醌片段，与甲基对苯醌 (1b) 的对苯醌部分比较，数据一致 (于德泉等，1989)，而且，同属的厚朴 M. officinalis 中已有 magnatriol B (1a) 存在的报道 (Yahara等，1991)；另外^{1}H NMRδ：3.42 (2H，m，H－7)，5.02 (1H，m，H－9)，5.09 (1H，m，H－9)，6.03 (1H，m，H－8)，6.80 (1H，d，J＝2.5Hz，H－6′)，6.85 (1H，dd，J＝10.1，2.5Hz，H－4′)，6.89 (1H，d，J＝10.1Hz，H－3′)，6.97 (1H，d，J＝8.4Hz，H－3)，7.33 (1H，dd，J＝8.4，2.3Hz，H－2)，7.36 (1H，d，J＝2.3Hz，H－6)，也进一步证明其结构的推断正确。因此，推定其结构为1，1′－联4－羟基烯丙基苯对苯醌，为一新化合物，命名为木兰醌Magnoquinone．当然，这一成分是天然存在还是样品长期放置产物则不能肯定，但我们推测此化合物可能有抗菌活性 (活性筛选工作正在进行)。

实验部分

样品购于云南省中药材公司，经省中药材公司药材鉴定室鉴定为长缘厚朴 (*Magnolia rostrata*)。投样3kg，粉碎，95%乙醇热提，浸膏经石油醚、乙酸乙酯、正丁醇分别依次萃取划段，得乙酸乙酯部分提取物约164g。乙酸乙酯部分经硅胶柱层析，石油醚－乙酸乙酯系统梯度洗脱，流分前几部分减压浓缩，即析出无色针状结晶，重结晶得化合物3；母液放置又析出无色粒状结晶，重结晶后得化合物2。流分后几部分经反复常压、减压硅

胶柱层析及反相 RP－18 柱层析梯度洗脱，得化合物 1 及 4～8。

表 1 化合物 1、1a 与 1b 的 ^{13}C NMR 数据比较 *

Table 1 ^{13}C NMR spectral data of compound 1、1a and 1b

Carbon	1a	1	1b
1	129.9s	127.5s	
2	131.5d	130.9bd	
3	115.4d	115.6d	
4	154.6d	158.0s	
5	126.7s	124.9s	
6	128.8d	129.7bd	
7	34.6t	34.7t	
8	137.9d	138.0ad	
9	115.4t	115.7t	
1′		146.2s	145.9s
2′		188.0cs	187.5s
3′		136.8ad	136.5d
4′		137.5ad	136.6d
5′		188.4cs	187.7s
6′		132.0bd	133.3d

注：a、b、c 数值可相互交换。 * acetone－d_6

厚朴酚、和厚朴酚标准品由云南省药检所提供；层析硅胶均系青岛海洋化工厂出品；熔点用显微熔点仪测定，温度计未较正；质谱仪是 Autospec－3000 型，红外仪是 Bio－Rad FTS－135 型，KBr 压片，旋光用 SEPA－300 型测定，Bruker－AM－400 仪测定 ^1H NMR 及 ^{13}C NMR，TMS 为内标 。

木兰醌（Magnoquinone）（ 1 ），$C_{15}H_{12}O_3$，138mg，得率 0.0046%，红色粉末，mp 73～76℃ . EI－MS（ m/z ）：240 [M]$^+$ (100)，199（ 88)，171 (30)，158 (39)，128 (18)，115 (24). IR $\nu_{max}^{KBr}cm^{-1}$：3253，2926，1650，1645，1600，1577，1271，1095，898，842. UV λ_{max}^{EtOH}nm (logε)：248 (4.18)，296 (3.40)，450 (3.35) . ^{13}C NMR（表 1)。^1H NMRδ：3.42 (2H，m，H－7)，5.02 (1H，m，H－9)，5.09 (1H，m，H－9)，6.03 (1H，m，H－8)，6.80 (1H，d，J＝2.5Hz，H－6′)，6.85 (1H，dd，J＝10.1，2.5Hz，H－4′)，6.89 (1H，d，J＝10.1Hz，H－3′)，6.97 (1H，d，J＝8.4Hz，H－3)，7.33 (1H，dd，J＝8.4，2.3Hz，H－2)，7.36 (1H，d，J＝2.3Hz，H－6)。

厚朴酚（Magnolol）（ 2 ），$C_{18}H_{18}O_2$，76.8g，得率 2.56%，无色针状晶体（石油醚－乙酸乙酯)，mp 99～102℃ . 与标准品 TLC 对照一致 . ^1H NMRδ：3.35 (4H，d，J＝6.6Hz，H－7，H－7′)，5.00 (2H，dd，J＝2.0，11.0Hz，H－9，H－9′)，5.08 (2H，dd，J＝1.9，17.6Hz，H－9，H－9′)，6.00 (2H，m，H－8，H－8′)，6.80 (2H，d，J＝6.7Hz，H－3，H－3′)，7.05 (2H，dd，J＝2.0，6.7Hz，H－4，H－4′)，7.10 (2H，d，J＝2.0Hz，H－6，H－6′)，数据与文献报道一致（Yahara 等，1991）. ^{13}C NMR 见表 2。

表2 化合物2~8的^{13}C NMR化学位移值*

Table 2 ^{13}C NMR spectral data of compounds 2~8

Carbon	2	3	4	5	6	7	8
1	124.6s	129.6s	129.0s	125.2s	130.3s	131.7s	130.8s
2	150.8s	128.5d	130.4d	140.0s	129.4	d154.2s	129.4d
3	116.6d	116.5d	128.7d	146.5s	115.5d	117.7d	116.6d
4	129.5d	153.7s	156.9s	110.4d	155.2s	129.2d	154.5s
5	133.0s	127.7s	115.5s	132.5s	129.8s	131.7s	126.6s
6	131.2d	128.5d	127.8d	123.6d	129.0d	130.5d	128.9d
7	39.5t	35.1t	34.2t	39.4t	34.9t	39.8t	34.9t
8	137.2d	135.9d	136.5d	137.4d	138.0d	138.8d	138.0d
9	115.5t	116.6t	115.5t	115.5t	115.5t	115.5t	115.4t
1′		126.4s	129.6s	124.1s	127.0s	131.7s	128.9s
2′		150.7s	150.8s	151.9s	158.0s	154.2s	153.0s
3′		115.5d	110.9d	117.7d	117.5d	117.4d	115.4d
4′		130.2d	127.8d	129.5d	132.3d	133.6d	131.6d
5′		132.2s	132.1s	132.9s	127.4s	131.7s	130.9s
6′		131.1d	130.2d	130.9d	131.8d	132.6d	132.0d
7′		39.3t	39.4t	39.9t	153.8d	40.5t	39.8t
8′		137.7d	137.8d	137.8d	127.0d	74.3d	74.1d
9′		115.6t	115.8t	115.9t	193.8d	66.9t	66.3t
OMe			55.5q	56.2q			

* 除6和8测定溶剂为$(CD_3)_2CO$，7为C_5D_5N，余为$CDCl_3$

和厚朴酚(Honokiol)(3)，$C_{18}H_{18}O_2$，68.7g，得率2.29%，无色粒状晶体（石油醚-乙酸乙酯），mp 85~88℃. 与标准品TLC对照一致.^{1}H NMRδ: 3.33 (2H, d, J=6.6Hz, H-7′), 3.44 (2H, d, J=6.4Hz, H-7), 5.03-5.23 (4H, m, H-9, H-9′), 6.00 (2H, m, H-8, H-8′), 6.88-7.22 (6H, m, Ar-H)，数据与文献报道一致（Yahara等，1991），^{13}C NMR见表2。

4-O-methylhonokiol(4)，$C_{19}H_{20}O_2$，47mg，得率0.0016%，淡黄色油状物。EI-MS (m/z): 280 $[M]^+$ (100), 251 (28), 239 (8), 224 (23), 198 (25), 181 (20)。1H NMRδ: 3.36 (2H, d, J=6.7Hz, H-7′), 3.44 (2H, d, J=6.7Hz, H-7), 3.88 (3H, s, OMe), 5.06-5.12 (4H, m, H-9, H-9′), 5.95-6.06 (2H, m, H-8, H-8′), 6.90-7.32 (6H, m, Ar-H)，数据与文献报道一致（Knitao等，1991），^{13}C NMR见表2。

3-O-methylmagnolol(5)，$C_{19}H_{20}O_3$，15mg，得率0.0005%，白色粉末。EI-MS (m/z): 296 $[M]^+$ (100), 267 (14), 255 (9), 223 (25), 214 (16), 165 (12)。^{1}H NMRδ: 3.36 (4H, d, J=6.6Hz, H-7, H-7′), 3.92 (3H, s, OMe), 5.03-5.12 (4H, m, H-9, H-9′), 5.92-5.99 (2H, m, H-8, H-8′), 6.73-7.11 (5H, m, Ar-H)，数据与文献报道一致（Kijjoa等，1989），^{13}C NMR见表2。

Magnaldehyde B(6)，$C_{18}H_{16}O_3$，117mg，得率0.0039%，淡黄针状结晶（氯仿-丙酮），mp 155-158℃。EI-MS (m/z): 280 $[M]^+$ (100), 263 (13), 251 (9), 239 (12), 210 (13), 165 (16), 147 (14)。IR $\nu_{max}^{KBr}cm^{-1}$: 3434, 3037, 1647, 1597。UV $\lambda_{max}^{EtOH}nm$ (logε):

204.5 (4.51), 286.5 (4.41) , 327.0 (4.35)。^{1}H NMRδ: 3.43 (2H, d, J = 6.7Hz, H - 7), 5.00 (1H, m, H - 9), 5.09 (1H, m, H - 9), 6.04 (1H, m, H - 8), 6.65 (1H, dd, J = 7.7, 15.8Hz, H - 8′), 6.90 (1H, d, J = 8.2Hz, H - 3′), 7.04 (1H, d, J = 8.4Hz, H - 3), 7.32 (1H, dd, J = 2.4, 8.3Hz, H - 4′), 7.53 (1H, dd, J = 2.3, 8.4Hz, H - 2), 7.37 (1H, d, J = 2.3Hz, H - 6′), 7.60 (2H, m, H - 6, H - 7′), 9.64 (1H, d, J = 7.6Hz, H - 9′), 数据与文献报道一致 (Yahara 等, 1991), ^{13}C NMR 见表 2。

Magnolignan A (7), $C_{18}H_{20}O_4$, 21mg, 得率 0.0007%, 无色胶状。FAB$^-$ - MS (m/z): 299 [M - 1]$^+$ (100), 238 (3)。^{1}H NMRδ: 3.11 (1H, dd, J = 7.6, 13, 6Hz, H - 7′), 3.23 (1H, dd, J = 5.2, 13.6Hz, H - 7′), 3.34 (2H, d, J = 6.8Hz, H - 7), 4.03 - 4.10 (2H, m, H - 9′), 4.40 (1H, m, H - 8′), 5.01 (1H, dd, J = 1.5, 10.0Hz, H - 9), 5.10 (1H, dd, J = 1.7, 16.6Hz, H - 9), 6.00 (1H, m, H - 8), 7.14 - 7.67 (6H, m, Ar - H), 数据与文献报道一致 (Yahara 等, 1991), ^{13}C NMR 见表 2。

Magnolignan C (8), $C_{18}H_{20}O_4$, 478mg, 得率 0.016%, 无色胶状。 $[\alpha]_D^{15}$ - 11.58° (MeOH). FAB$^-$ - MS (m/z): 299 [M - 1]$^+$ (100), 238 (3)。1H NMRδ: 2.69 (1H, dd, J = 7.7, 13.7Hz, H - 7′), 2.80 (1H, dd, J = 5.6, 13.7Hz, H - 7′), 3.43 (2H, d, J = 6.6Hz, H - 7), 3.52 (1H, dd, J = 6.4, 11.0Hz, H - 9′), 3.61 (1H, dd, J = 4.1, 11.0Hz, H - 9′), 3.90 (1H, m, H - 8′), 5.00 (1H, dd, J = 1.9, 10.1Hz, H - 9), 5.10 (1H, dd, J = 2.1, 17.1Hz, H - 9), 6.06 (1H, m, H - 8), 6.87 - 7.37 (6H, m, Ar - H), 数据与文献报道一致 (Yahara 等, 1991). ^{13}C NMR (表 2)。化合物 7、8 为一对同分异构体.

致谢　云南省中药材公司汪洋教授鉴定样品；云南省药物检验所金永清教授提供厚朴酚与和厚朴酚标准品；本室仪器分析组测定所有光谱。

〔参 考 文 献〕

于德泉, 杨峻山, 薛晶曦, 1989. 分析化学手册第 5 分册〔M〕. 北京: 化学工业出版社, 503

余传隆, 黄泰康, 丁志遵等, 1993. 中药辞海第 1 卷〔M〕. 北京: 中国医药科技出版社, 261

陈德昌, 刘家旺, 1982. 厚朴和长缘厚朴中厚朴酚与和厚朴酚的含量测定〔J〕. 药学学报, **17** (5): 360 ~ 364

阎文玫, 1979. 长缘厚朴树皮的化学成分研究〔J〕. 植物学报, **21** (1): 54 ~ 56

Kijjoa A, Mpinto M, Tantisewie B, *et al*, 1989. A biphenyl type neolignan and a biphenyl ether from *Magnolia henryi*〔J〕. *Phytochemistry*, **28** (4): 1284 ~ 1286

Knitao J, Gnair M, Lthorogood D, *et al*, 1991. Bioactive neolignans from the leaves of *Magnolia virginiana*〔J〕. *Phytochemistry*, **30** (7): 2193 ~ 2195

Yahara S, Nishiyori T, Kohda A, *et al*, 1991. Isolation and characterization of phenolic compounds from *Magnolia cortex* produced in China〔J〕. *Chem Pharm Bull*, **39** (8): 2024 ~ 2036